

MULTI-LAYER ORIENTATION BOTTLE

Publication number: JP1199841

Publication date: 1989-08-11

Inventor: HIROSE MASAHIKO; KURATSUJI TAKATOSHI

Applicant: TEIJIN LTD

Classification:

- International: **B29C49/08; B29C49/22; B32B27/36; B65D1/00;**
B29K67/00; B29L31/56; B29C49/08; B29C49/22;
B32B27/36; B65D1/00; (IPC1-7): B29C49/08;
B29C49/22; B29K67/00; B29L31/56; B32B27/36;
B65D1/00

- european:

Application number: JP19880022836 19880204

Priority number(s): JP19880022836 19880204

Report a data error here

Abstract of JP1199841

PURPOSE:To improve gas barrier capability and heat resistance of a bottle by a method wherein the bottle consists of at least two kinds of specific synthetic resins which form an inner layer and a gas barrier layer. **CONSTITUTION:**A bottle consists of at least two different kinds of synthetic resins. The first (inner) layer is composed of polyester A in which 90mol% or more of the repetitive units is ethylene phthalate, the second (gas barrier) layer contains polyester B in which an aromatic ester unit having a structure expressed by a formula I takes at least 50mol% of the repetitive units, and the inner layer is orientated. Polyester A bears pressure resistance, mechanical strength and strength against shock of the bottle, and can contain less than 10mol% of other ester units. If the aromatic polyester unit of polyester B is less than 50mol%, the gas barrier capability is not sufficient.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平1-199841

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月11日

B 65 D 1/00
 B 29 C 49/08
 49/22
 B 32 B 27/36
 // B 29 K 67:00
 B 29 L 31:56

B-6902-3E
 7365-4F
 7365-4F
 7016-4F

4F 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 多層配向ボトル

⑯ 特 願 昭63-22836

⑰ 出 願 昭63(1988)2月4日

⑱ 発 明 者 広 瀬 雅 彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内
 ⑲ 発 明 者 倉 辻 孝 俊 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内
 ⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 前田 純博

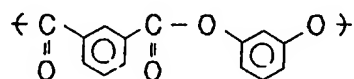
明 細 書

1. 発明の名称

多 層 配 向 ボ ト ル

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも2種の合成樹脂からなる多層ボトルであって、相異なる2種の合成樹脂のうち1つは繰返し単位の90モル%以上がエチレンテレフタレートであって前記多層ボトルの内層を形成し、他の合成樹脂は下記構造の芳香族エステル単位をその繰返し単位の少なくとも50モル%を占めるものであって前記多層ボトルのガスバリアー層を形成していて、少なくとも2層からなり、かつ前記内層が延伸配向されてなる多層配向ボトル。



2. 外層、中核層及び内層の3層からなる多層

ボトルであって、外層及び内層が実質的にポリエチレンテレフタレートからなり、中核層がイソフタル酸を主たるジカルボン酸成分としレゾルシンを主たるジオール成分とする芳香族ポリエステルである多層配向ボトル。

3. 外層、ガスバリアー層及び内層の少なくとも3層からなる多層ボトルであって、ガスバリアー層が実質的にポリエチレンテレフタレートと芳香族ポリエステルとの混合組成物からなり、かつ内層及び外層が実質的にポリエチレンテレフタレートからなる多層配向ボトル。但し、芳香族ポリエステルとはイソフタル酸を主たるジカルボン酸成分としレゾルシンを主たるジオール成分とする縮重合体をいう。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は多層の延伸配向ポリエステルボトルに関し、更に詳しくはガスバリアー性、耐熱性に優れたポリエステルボトルに関する。

〔従来技術〕

ポリエチレンテレフタレートの延伸ブロー成形ボトルは、透明性、剛性、耐衝撃性等に優れ、安全衛生性も良好なため、飲料、調味料容器として広く用いられているが、酸素ガスや炭酸ガスに対するバリアー性については必ずしも満足できるものでない。そこで、このポリエステルよりもガスバリアー性の良好な樹脂からなる層とポリエステル層とを積層した多層化手法によりガスバリアー性の改良をはかる手段が提案されている。

しかしながら、この多層化手法はガスバリアー性改良という観点からは有効な方法であることが期待されるが、用いられるガスバリアー性材料としてポリエステルの成形条件に合致した成形性を有するものが得られていないのが実情である。例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体は優れたガスバリアー性を有しているが所望のガスバリアー性を有するボトルを製造するために層の厚みを増した場合、ポリエステルの成形条件ではこのガスバリアー層は十分に延伸配向されないという欠点を有する。そのためガスバリアー層の厚みを

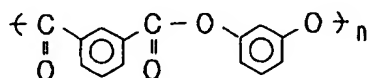
薄くせざるを得ず、結果として所望のガスバリアー性を得ることができない。また、ナイロン-6やナイロン-66もポリエステルに比較し良好なガスバリアー性を有しているが、水分の存在下、すなわち、湿度の高い状態下ではガスバリアー性能が劣るという欠点があり、良好な成形性を有する素材の開発が望まれていた。

[発明の目的]

本発明の目的はガスバリアー性、耐熱性が改良され、かつ成形性の良好な多層配向ポリエステルボトルを提供することにある。

[発明の構成]

本発明は少なくとも2層の異なる合成樹脂又は合成樹脂組成物からなる多層配向ボトルである。そして2層のうち第1層は繰返し単位の90モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエステル(A)より構成される。また第2層はその繰返し単位の少なくとも50モル%が下記の構造を有する芳香族エステル単位を占めるポリエステル(B)を含んでいる。



n は1以上の整数

本発明の多層配向ボトルは、2層から構成される場合に内層にポリエステル(A)を外層にポリエステル(B)を含むホモポリマー又はポリマーブレンドを配向することができる。また3層からなる多層ボトルにあっては、内表面(内)層、中核層及び外層から構成されるが、内層及び外層にポリエステル(A)を配し中間となる中核層にポリエステル(B)・ホモポリマー又は共重合体又はポリマーブレンドを用いるものである。

なお、本発明ではガスバリアー層となるポリエステル(B)は、ポリエチレンテレフタレートに適当量配合したポリマーブレンドとして使用する実施態様を包含している。

本発明を詳しく説明する。

ポリエステル(A)は本発明のボトル全体を支えるものであって、ポリエステル(B)によってガス

バリアー性等を改良するものである。従って、ポリエステル(A)はボトルとしての耐圧性、機械的及び耐衝撃強度を担うものである。

ポリエステル(A)は、10モル%未満の範囲内でエチレンテレフタレート以外の他のエステル単位を含むことができる。このような共重合成分としては、テレフタル酸及びエチレングリコール以外のジカルボン酸及びジオール、オキシ酸があり、具体的には芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウム-スルホイソフタル酸、ジプロモテレフタル酸等；脂環族ジカルボン酸、例えば、デカリンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等；脂肪族ジカルボン酸、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等；脂肪族ジオール、例えば、トルメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペン

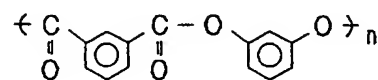
チルグリコール、ジエチレングリコール等；芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノン、カテコール、ナフタレンジオール、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA等；脂環族ジオール、例えば、シクロヘキサンジオール等；脂肪族オキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、ヒドロアクリル酸、3-オキシプロピオン酸等；脂環族オキシカルボン酸、例えば、アシアチン酸、キノバ酸等；芳香族オキシカルボン酸、例えば、サリチル酸、m-オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンデル酸、アトロラクチン酸等を挙げることができる。かかるポリエステル(A)は機械的性質の点からオルソクロロフェノール溶媒中35℃で測定して少なくとも0.5以上、更には0.6以上の固有粘度〔 η 〕を有することが好ましい。

本発明で用いるポリエステル(B)は、下記構造の芳香族ポリエステル単位がその繰返し単位の50

チレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等；芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノン、カテコール、ナフタレンジオール、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA等；脂環族ジオール、例えば、シクロヘキサンジオール等；脂肪族オキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、ヒドロアクリル酸、3-オキシプロピオン酸等；脂環族オキシカルボン酸、例えば、アシアチン酸、キノバ酸等；芳香族オキシカルボン酸、例えば、サリチル酸、m-オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンデル酸、アトロラクチン酸等を挙げることができる。

更にポリエステル(B)が実質的に線状である範囲内で3価以上の多官能化合物、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピコメ

モル%以上を占めるポリエステルである。

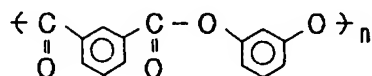


n は1以上の整数

従って50モル%未満では、これ以外の他のエステル単位を含むことができ、かかる共重合成分としてはイソフタル酸及びレゾルシン以外のジカルボン酸及びジオール、オキシ酸があり、具体的には芳香族ジカルボン酸、例えば、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウムスルホイソフタル酸、ジプロモテレフタル酸等；脂環族ジカルボン酸、例えば、デカリンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等；脂肪族ジカルボン酸、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等；脂肪族ジオール、例えば、エ

リット酸、トリカルバリル酸、没食子酸等を共重合してもよく、また、単官能化合物、例えば、o-ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸等を添加してもよい。

本発明のポリエステル(B)は、下記構造の芳香族ポリエステル単位が全繰返し単位の50モル%以上であることが必要であり、60モル%以上が好ましい。



n は1以上の整数

50モル%未満では、ガスバリアー性が充分でない。

本発明のポリエステル(B)は、固有粘度(フェノール/テトラクロロエタン<重量比60/40>の混合溶媒を用い35℃で測定)が0.3以上であることが好ましい。特に0.4~1.5であることが好ましい。

本発明のポリエステル(B)は、従来からポリエ

ステルの製造に関して蓄積された溶融重合法や界面重合法で製造することができる。例えば、イソフタル酸ジフェニルとレゾルシンを用いて重縮合(脱フェノール)せしめることによって製造できる。またイソフタル酸とレゾルシンジアセテートを用いて重縮合(脱酢酸)せしめることによって製造できる。またイソフタル酸ジクロライドとレゾルシンとの界面重合法も勿論適用できる。これらの反応の際、重縮合触媒、熱安定剤等を使用することが好ましい。これらの触媒、安定剤等はポリエステル(ア)の触媒、安定剤等として知られているものを用いることができる。更に必要に応じて他の添加剤、例えば、着色剤、蛍光増白剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を使用してもよい。

本発明の多層延伸ボトルのポリエステル(A)層とポリエステル(B)層の構成は2層以上のいかなる組合せてあってもよいが、特にポリエステル(A)層を内層としポリエステル(B)層を外層とする2層構造物、その両層間に接着剤層を積層した

3層構造物、ポリエステル(A)層を内層および外層とし、ポリエステル(B)層を中間とする3層構造物、更には前記3層構造物のポリエステル層とポリエステル(B)層の中間に接着剤層を積層した5層構造物が好ましい。ポリエステル(B)層の重量割合は得られるボトルの物性、特にガスバリアー性から5~50重量%、更には10~40重量%であることが好ましい。

本発明の多層延伸ポリエステルボトルは基本的には従来の二軸延伸吹込成形法によって行うが、まず多層のプリフォームを成形し、これを延伸ブローに供することにより製造する。多層のプリフォームは、例えば、多層同時押出しにより、ポリエステル(A)層とポリエステル(B)層から成るパイプ状多層構造物を成形し、これを一定長さに切断し、両端を所望の口部および底部に加熱成形して成形することができる。また、ポリエステル(A)の内面、外面または中間にポリエステル(B)を順次射出することにより多層構造を有するプリフォームを製造する多層射出成形法を適用するこ

ともできる。この多層プリフォームを延伸或いは吹込膨脹させる際のボトルの胴部の延伸倍率は面積倍率で1.2倍以上、更には2倍以上とすることが望ましい。

〔発明の効果〕

本発明は耐熱性とガスバリアー性とが改良されたポリエステル多層配向ボトルが得られる。特に本発明ではガスバリアー層に、非晶性のポリアリレートであるポリエステル(B)を配したことにより、ポリエステル(A)の成形性、加工性を損わずに、ポリエステル(A)の成形条件をそのまま適用して、ガスバリアー層を形成できる利点がある。またポリエステル(B)は成形性やガスバリアー性に優れているうえに、耐熱性も良好であり、透明度の高い外観の優れたボトルが得られる利点がある。

〔実施例〕

以下実施例により、本発明の詳細を説明する。尚、実施例中「部」は、重量部を意味する。また、実施例中で用いた特性の測定法を以下に示す。

(1) ポリエチレンテレフタレートの固有粘度[η]
 オークロロフェノールを溶媒として35℃で測定。

(2) ポリエステル(B)の固有粘度[η]
 フェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒を用い、35℃で測定。

(3) ボトルの炭酸ガスバリアー性

ボトル内に水1000g、クエン酸14gを充填したのち、ポリエチレン製袋内に秤量してある重炭酸ソーダ14gをボトル内のクエン酸水溶液と直接混合しない状態でボトル口部に挿入し、直ちにアルミニウム製キャップで打栓後、ボトル内に挿入した重炭酸ソーダとクエン酸水溶液が十分に混り合う様ボトルを振り混ぜることによりCO₂を発生せしめてCO₂を加压溶解せしめた水溶液がボトル内に充填された状態とした。このボトルを所定温度、所定湿度の雰囲気です所定時間保持した後、20℃の雰囲気中に充填ボトルを移し、内容液温度が20℃である状態でボトル内CO₂圧力を測定して残存するCO₂Volumeを測

定した。

$$\text{但し、CO}_2\text{Volume} = V_{\text{CO}_2} / V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$V_{\text{H}_2\text{O}}$: ボトル内 H_2O 液容積

V_{CO_2} : ボトル内 H_2O 液相中に溶解する
 CO_2 の 0°C 、 1atm 下でのガス体換
算容積

実施例1および比較例1

固有粘度0.74のポリエチレンテレフタレート
(以下PETと略称する)を 160°C で5時間熱風
乾燥し、一方、レゾルシンとイソフタル酸を縮合
して得た芳香族ポリエステルを 100°C で10時間真
空乾燥したものを日精ASB機械研製、ASB-50EX
-T型共射出配向ブロー成形機のシリンダーA、B
に各々供給し、シリンダーAの設定温度 $260 \sim$
 280°C 、シリンダーB(中間層用)の設定温度
 $260 \sim 280^\circ\text{C}$ で 15°C の冷却水で冷却してある金型
内に第1段目はシリンダーAよりPETを、第2
段目はシリンダーBより芳香族ポリエステルを、
第3段目はシリンダーAより共射出成形して中間

層の重量比率が20重量%となるように3層構成の
プリフォームを成形した。

該プリフォームは円筒状胴部の外径が $25 \sim 26\text{mm}$ 、
肉厚 3.5mm 、全長 155mm の一端が有底化された形
状のものである。

該プリフォームを $120 \sim 140^\circ\text{C}$ に加熱温調した
後、ボトル形状金型内で軸方向に延伸し、かつ圧
空により横方向に膨脹せしめて胴部外径 82mm 、全
高 280mm 、胴部肉厚 $250 \sim 360 \mu$ 、内容積 $1040 \sim$
 1050ml のボトルを成形した。このボトルのガスバ
リヤー性を測定した結果を表1に示す。

比較のため中間層にもPETを用いたボトルの
ガスバリヤー性を表1に示す。

表 1

	中間層		CO ₂ ガスバリヤー性 (残存CO ₂ 量 [CO ₂ Volume])		ボトル 外観
	材 料	[η]	15℃×30%RH ×120 日	35℃×80%RH ×35日	
実施例1	芳香族 ポリエステル	0.70	3.70	3.46	良 好
比較例1	PET	0.74	3.43	3.16	"

実施例2および比較例2

レゾルシンとイソフタル酸からなる芳香族ポリ
エステルのかわりにレゾルシンとイソフタル酸、
テレフタル酸からなる芳香族ポリエステルとする
以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示
す。

表 2

	中間層		CO ₂ ガスバリヤー性 (残存CO ₂ 量 [CO ₂ Volume])		ボトル 外観	
	(芳香族ポリエステル) TA共重合量* (mol%)	[η]	15℃×30%RH ×120 日	35℃×80%RH ×35日	良 好	延伸不良
実施例2	40	0.72	3.60	3.41	良	好
比較例2	60	0.75	3.54	3.35	良	好

* TA共重合量：芳香族ポリエステル中のテレ
フタル酸成分とイソフタル酸
成分の和に対するモル比で示
す。

特許出願人 代理人 井理士
社 会 式 株 司 公 限 有
博 純 田 前



手 続 補 正 書

昭和63年 5月 11 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭 63 - 22836 号

2. 発明の名称

多 層 配 向 ボ ト ル

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝 人 株 式 会 社

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯 野 ビ ル)帝 人 株 式 会 社 内
(7726) 弁理士 前 田 純 博
連絡先 (506) 4481

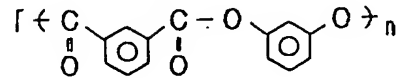
5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



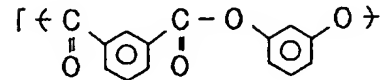
6. 補正の内容

- (1) 明細書, 第5頁, 第1~2行、同, 第8頁第2~3行、及び同, 第10頁, 第9~10行、



n は1以上の整数」

とあるのを



」と訂正する

(都合3ヶ所)。

- (2) 同, 第17頁, 表1の「CO₂ガスバリアー性」の欄、「残存CO₂量 [CO₂Volume]」とあるのを「残存CO₂量 [CO₂Volume]」と訂正する。

以 上